

24.11.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月14日

出願番号  
Application Number: 特願2003-353687

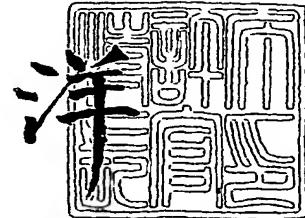
[ST. 10/C]: [JP2003-353687]

出願人  
Applicant(s): JFEミネラル株式会社

2005年 1月 6日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 KKJ03007  
【提出日】 平成15年10月14日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H01L 41/18  
【発明者】  
  【住所又は居所】 東京都台東区蔵前 2-17-4 川鉄鉱業株式会社内  
  【氏名】 松下 三芳  
【発明者】  
  【住所又は居所】 東京都台東区蔵前 2-17-4 川鉄鉱業株式会社内  
  【氏名】 岩▲崎▼ 洋介  
【特許出願人】  
  【識別番号】 000200301  
  【氏名又は名称】 川鉄鉱業株式会社  
【代理人】  
  【識別番号】 100072051  
  【弁理士】  
  【氏名又は名称】 杉村 興作  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 074997  
  【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

複合ペロプスカイト構造を有する圧電単結晶において、マグネシウムニオブ酸鉛 [Pb ( $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ ) O<sub>3</sub>] または亜鉛ニオブ酸鉛 [Pb ( $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ ) O<sub>3</sub>] : 35~98mol%、およびチタン酸鉛 [PbTiO<sub>3</sub>] : 0.1~64.9mol%、インジウムニオブ酸鉛 [Pb ( $In_{1/2}Nb_{1/2}$ ) O<sub>3</sub>] : 0.05~30mol%を含有する組成物であって、該組成物中の鉛の0.05~10mol%がカルシウムと置換されていることを特徴とする圧電単結晶。

## 【請求項 2】

複合ペロプスカイト構造を有する圧電単結晶において、マグネシウムニオブ酸鉛 [Pb ( $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ ) O<sub>3</sub>] または亜鉛ニオブ酸鉛 [Pb ( $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ ) O<sub>3</sub>] : 35~98mol%、およびチタン酸鉛 [PbTiO<sub>3</sub>] : 0.1~64.9mol%、インジウムニオブ酸鉛 [Pb ( $In_{1/2}Nb_{1/2}$ ) O<sub>3</sub>] : 0.05~30mol%を含有する組成物であって、該組成物中の鉛の0.05~10mol%がカルシウムと置換され、さらにMn、Cr、Sb、W、Al、La、LiおよびTaの内から選ばれる1又は2以上の元素が合計で5mol%以下含まれていることを特徴とする圧電単結晶。

## 【請求項 3】

請求項1または2に記載した圧電単結晶のインゴットの[001]方向を分極方向とし、それに直交する[100]方向と[010]方向を含む面である(001)面を垂直に裁断する面を端面とする横方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{31}$ )を利用する圧電単結晶素子であって、

その端面の方位が[100]方向または[010]方向を0°としたときに、0°±15°以内であることを特徴とする圧電単結晶素子。

## 【請求項 4】

請求項1または2に記載した圧電単結晶のインゴットの[001]方向を分極方向とし、それに直交する[100]方向と[010]方向を含む面である(001)面を垂直に裁断する面を端面とする横方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{31}$ )を利用する圧電単結晶素子であって、

その端面の方位が[100]方向または[010]方向を0°としたときに、45°±5°以内であることを特徴とする圧電単結晶素子。

## 【請求項 5】

請求項1または2に記載した圧電単結晶のインゴットの[001]方向を分極方向とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、(001)面を端面とする縦方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{33}$ )を利用する圧電単結晶素子であって、

分極方向に直交する素子端面の最小辺の長さ又は直径をaとし、分極方向に平行な方向の素子長さをbとするとき、aとbがb/a≥2.5の関係式を満足することを特徴とする圧電単結晶素子。

## 【請求項 6】

請求項1または2に記載した圧電単結晶のインゴットの[110]方向を分極方向とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、(110)面を端面とする縦方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{33}$ )を利用する圧電単結晶素子であって、

分極方向に直交する素子端面の最小辺の長さ又は直径をaとし、分極方向に平行な方向の素子長さをbとするとき、aとbがb/a≥2.5の関係式を満足することを特徴とする圧電単結晶素子。

## 【請求項 7】

請求項5または6に記載した圧電単結晶素子の複数個を、分極方向に直交する素子端面が同一平面内に位置するように配列することによって形成してなることを特徴とする1-3コンポジット圧電素子。

## 【請求項 8】

請求項1または2に記載した圧電単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す工程と、

この単結晶素子材料の分極すべき方向に、20~200°Cの温度範囲で350~1500V/mmの直

流電界を印加するか、または該単結晶素子材料のキュリー温度 (Tc) より高い温度で350～1500V/mmの直流電界を印加したまま室温まで冷却することによって単結晶素子材料を分極する工程と、  
を有することを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載した圧電単結晶素子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】圧電単結晶、圧電単結晶素子およびその製造方法ならびに 1-3 コンポジット圧電素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電単結晶、圧電単結晶素子およびその製造方法ならびに 1-3 コンポジット圧電素子に関するものであって、特に電気機械結合係数 ( $k_{31}$ 、 $k_{33}$ ) および圧電歪定数 ( $d_{31}$ 、 $d_{33}$ ) 等の圧電特性が、従来の焼結圧電素子（例えばジルコンチタン酸鉛 (PZT)）よりも格段に優れた圧電単結晶素子（例えば、マグネシウムニオブ酸-チタン酸鉛 (PMN-PT) 単結晶や、亜鉛ニオブ酸-チタン酸鉛 (PZN-PT または PZNT) 単結晶から作製したもの）の歩留まりの向上にある。

【背景技術】

【0002】

圧電単結晶素子については、例えば、特許文献1には、亜鉛ニオブ酸-チタン酸鉛の固溶体単結晶からなる圧電体を用いた超音波プローブが開示されている。この技術は、このような圧電体が分極方向の電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) が 80~85% と大きく、この単結晶を使用することにより、感度の良いプローブが得られることを示している。

【0003】

一方、亜鉛ニオブ酸-チタン酸鉛 (PZN-PT) からなる圧電単結晶のインゴット及びウェーハ（基板）は、従来の圧電素子材料であるジルコンチタン酸鉛 (PZT) に比較して高価であることが知られている。この状況は、亜鉛ニオブ酸鉛の代わりにマグネシウムニオブ酸鉛を用いたマグネシウムニオブ酸-チタン酸鉛 (PMN-PT) からなる圧電単結晶や、その他の類似組成をもつ圧電単結晶の場合においても同様であった。

【0004】

かかる圧電単結晶のインゴット及びウェーハが高価になる要因としては、以下の 3 点が挙げられる。

【0005】

第1の要因は、単結晶育成時における酸化鉛の蒸発に起因して生じるものと考えられる。圧電単結晶の純粋な化学式に該当する成分原料の粉末、仮焼成体または焼結体を用いて、これらを融解し、一方向に凝固させる、いわゆる融液プリッジマン法、あるいは、フラックスを用いた溶液中で溶解させた後、一方向に凝固させる、いわゆる溶液プリッジマン法などにより単結晶を育成した場合、成分またはフラックスとして存在する酸化鉛 ( $PbO$ ) の蒸気圧が、単結晶育成温度においては高いため、酸化鉛が激しく蒸発する結果、その後の凝固した固体中において、成分の化学当量比（ストイキオメトリ）が本来の組成比からずれることにより、異相であって、圧電特性の低いパイロクロア相が析出することになり、該パイロクロア相の存在により歩留まりが低下すると共に、該パイロクロア相が結晶下部に析出することにより、該部位より上部に析出する部分において、結晶方位の揃わない多数の小結晶の析出が見られる。この部位は単結晶でなく多結晶であり、圧電単結晶素子としては使用できない。従って、圧電単結晶素子の歩留まりが著しく低下する。

【0006】

第2の理由は、単結晶育成時のクラック発生に起因して生じるものと考えられる。単結晶育成中及び育成後の常温までの冷却過程において、前記単結晶を融液プリッジマン法又は溶液プリッジマン法などにより育成した場合、るっぽ中の結晶の上下方向に発生する温度差、及びるっぽ内壁に接触する単結晶外表面と単結晶の中心部との間に発生する温度差に起因する熱歪により、該育成工程及び該冷却工程中に単結晶の割れ（熱クラック）が発生しやすく、このクラックが発生すると、圧電単結晶素子としては使用できない。従って、圧電単結晶素子の歩留まりが著しく低下する。なお、このクラックは、良質な単結晶ほど多く発生する傾向がある。

【0007】

第3の理由は、圧電単結晶素子加工時のチッピングの発生に起因して生じるものと考え

られる。前記単結晶を融液ブリッジマン法又は溶液ブリッジマン法などにより育成した場合、得られた圧電単結晶のインゴットから所望の圧電素子形状の単結晶板（ウエーハ）を切り出す際に、単結晶板の端面周辺の部位に細かな割れ（チッピング）が発生する。単結晶板にこのようなチッピングが発生すると、このチッピングが発生した単結晶板を分極して圧電素子を作製したとしても、所期した圧電特性を得ることはできず、不良品となる。従って、圧電単結晶素子の歩留まりが著しく低下する。

#### 【0008】

このように、該圧電単結晶の純粹な化学式に該当する成分原料の粉末、仮焼成体又は焼結体を用いて該圧電単結晶を育成し、圧電単結晶板及び圧電単結晶素子を作製した場合、製品歩留まりの低下は避けられず、製品コストが高騰する結果、応用分野が制限されるなどの弊害があった。

#### 【0009】

【特許文献1】特開平6-38963号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明の目的は、マグネシウムニオブ酸-チタン酸鉛（PMN-PT）単結晶、または、亜鉛ニオブ酸-チタン酸鉛（PZN-PTまたはPZNT）単結晶に、特定の添加物を加えることによって、電気機械結合係数（ $k_{31}$ 、 $k_{33}$ ）および圧電歪定数（ $d_{31}$ 、 $d_{33}$ ）等の圧電特性に優れた安価な圧電単結晶素子を提供することにある。

#### 【0011】

本発明の他の目的は、前記圧電単結晶素子の製造に用いるのに適した圧電単結晶、および圧電単結晶素子の製造方法ならびに前記圧電単結晶素子の複数個で形成した1-3コンポジット圧電素子を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明者らは、該圧電単結晶及びそれから作製された圧電単結晶素子が、圧電単結晶素子の分極方向（縦方向振動モード）の電気機械結合係数（ $k_{33}$ ）が80%以上の値を持つ事により、多種の用途に有望な素材であるにも拘わらず、その歩留まりが低いが故に高価になるため、実際に使用されている分野は限られていて、特に付加価値の高い製品、即ち、製品価格中に高価な材料価格を吸収可能である製品にしか使用されていないということに着目した。

#### 【0013】

そして、該圧電単結晶育成時に異相であるパイロクロア相が発生すること、パイロクロア相発生の原因是、育成時に酸化鉛（PbO）の蒸発により、材料の化学当量比（ストイキオメトリ）が失われ、所望である複合ペロブスカイト相の単結晶の生成を阻害していることが、歩留まりを低くしている要因であるを見出した。

#### 【0014】

また、単結晶育成時及び育成後の冷却工程において、単結晶の上下間及び単結晶の中心部と外表面間に発生する温度差に起因する熱歪により、多数の熱クラックが発生しやすく、かかるクラックの発生が歩留まりを低くしている要因であるを見出した。

#### 【0015】

さらに、パイロクロア相や熱クラックの少ない単結晶インゴットを圧電単結晶素子形状の単結晶板（ウエーハ）にダイシングソー等を用いて切り出す際に、ウエーハの端面に細かい割れであるチッピングが発生しやすく、チッピングの発生したウエーハは、分極しても、圧電単結晶素子として使用できないため、かかるチッピングの発生が歩留まりを低くしている要因であるを見出した。

#### 【0016】

本発明者らは、これらの要因により、該圧電単結晶及びそれから作製された圧電単結晶素子が、圧電単結晶素子の分極方向（縦方向振動モード）の電気機械結合係数（ $k_{33}$ ）が

80%以上の値を持つ事により、多種の用途に有望な素材であるにも拘わらず、その歩留まりが低いが故に高価になるため、限られた分野でしか使用されていないことを見出した。

[0017]

【0017】  
本発明者らはこれらの要因による該圧電単結晶素子の高価格を多方面に亘る応用に供するに妥当な価格とするために該要因による歩留まり低下を抑制しつつ、該圧電単結晶及びそれから作製された圧電単結晶素子の優れた圧電特性の劣化を応用に適する範囲内に收めその方法を銳意研究した結果、該圧電単結晶の組成を化学式に示される化学当量比（ストイキオメトリ）のままでなく、特定の添加物、より具体的にはインジウムニオブ酸鉛と酸化カルシウムの双方を添加物として加えて組成の適正化を図った圧電単結晶を用いることによって達成できることを見出した。

[0018]

【0018】  
すなわち、本発明の圧電単結晶は、マグネシウムニオブ酸鉛 [ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ] または亜鉛ニオブ酸鉛 [ $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ] : 35~98mol%、およびチタン酸鉛 [ $PbTiO_3$ ] : 0.1~65mol%、インジウムニオブ酸鉛 [ $Pb(Ini_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ] : 0.05~30mol%を含有する組成物の内の、鉛の0.05~10mol%がカルシウムと置換されていることを特徴とする。

[0019]

前記組成物でインジウムニオブ酸鉛と酸化カルシウムを含有させる理由は以下のとおりである。

酸化カルシウム中のカルシウム(Ca)は、3種の鉛系ペロブスカイト構造化合物の固溶体からなる結晶格子の鉛(Pb)サイトの一部に置換型原子として配置され、高温での酸化鉛の蒸発を抑止する作用があり、かかるCaの作用によって、材料の化学当量比(ストイキオメトリ)が安定するので、パイロクロア相の生成が抑制できる結果、所望の複合ペロブスカイト相の単結晶の生成を容易にするからである。本発明では、上記作用を發揮させるため、酸化カルシウムは0.05mol%以上添加することが必要であるが、10mol%を超える添加は、圧電素子としての特性を低下させるため好ましくない。

100201

【0020】  
また、インジウムニオブ酸鉛中のインジウム (In) は、マグネシウム (Mg) よりは大きいがニオブ (Nb) よりは小さいイオン半径を有するため、インジウム (In) と同様にペロブスカイト構造の単位格子の体心位置に配置されるニオブ (Nb) とマグネシウム (Mg) または亜鉛 (Zn) とのイオン半径の差に起因する格子歪が緩和され、単結晶育成時のクラック発生や圧電素子加工時のチッピング発生が生じにくく作用を有するからである。本発明では、上記作用を發揮させるため、インジウムニオブ酸鉛は0.1mol%以上添加することが必要であるが、30mol%を超える添加は、融点が上昇し、製造に当たり工程管理が難しくなるため好ましくない。

[0 0 2 1]

【0021】  
 なお、本発明の圧電単結晶は、マグネシウムニオブ酸鉛または亜鉛ニオブ酸鉛：35～98 mol%およびチタン酸鉛：0.1～64.9mol%を含有する組成物としては、公知の組成物、例えば、マグネシウムニオブ酸・チタン酸鉛（代表例： $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_3]_{0.68}$   $[PbTiO_3]_{0.32}$  (PMN68-PT32)）や、亜鉛ニオブ酸鉛・チタン酸鉛（代表例： $[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_3]_{0.91}$   $[PbTiO_3]_{0.09}$  (PZN91-PT9)）を用いればよい。

100221

【0022】  
 また、本発明は、上記組成物に、インジウムニオブ酸鉛 [ $Pb(Ind_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ] : 0.1 ~ 30mol%を添付するものであり、酸化カルシウム [CaO] を加えて組成物中の鉛の0.05~10mol%をカルシウムと置換することを必須とするが、誘電率や機械的品質係数を大きくする等の必要がある場合には、さらにMn、Cr、Sb、W、Al、La、LiおよびTaの内から選ばれる1又は2以上の元素を合計で5mol%以下添加してもよい。合計で5mol%を超える添加は、単結晶とするのが難しく、多結晶となるおそれがあるからである。

[0023]

これらの元素を添加する効果は、たとえばMn、Crを添加することで機械的品質係数 $Q_m$ の向上や経時劣化の抑制を図ることができる。またSb、La、W、Taの添加により比誘電率が向上する。

#### 【0024】

また、Fe、Pt、Au、Pd、Rhなどの不純物は、圧電単結晶の製造過程で、原料やルツボ等から混入する可能性があるが、これらの不純物は単結晶の生成を妨げるので、合計で0.5ppm以下に抑えておくことが望ましい。

#### 【0025】

また、上記の圧電単結晶を用いて、そのインゴットの[001]方向を分極方向とし、それに直交する[100]方向と[010]方向を含む面である(001)面を垂直に裁断する面を端面とする横方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{31}$ )を利用する圧電単結晶素子を作製する場合には、圧電単結晶の端面の方位が、[100]方向または[010]方向を0°としたときに、0°±15°以内または45°±5°以内であることが好ましい。

#### 【0026】

さらに、上記の圧電単結晶を用いて、そのインゴットの[001]方向を分極方向とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、(001)面を端面とする縦方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{33}$ )を利用する圧電単結晶素子を作製する場合には、分極方向に直交する素子端面の最小辺の長さ又は直径をaとし、分極方向に平行な方向の素子長さをbとするととき、aとbが $b/a \geq 2.5$ 、より好適には $b/a \geq 3.0$ の関係式を満足することが好ましい。 $b/a < 2.5$ の場合には、素子長さbが他の長さと近くなり、固有振動数が接近するため、縦方向の振動だけを有效地に取り出すことができなくなるおそれがあるからである。

#### 【0027】

また、上記の圧電単結晶を用いて、そのインゴットの[110]方向を分極方向とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、(110)面を端面とする縦方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{33}$ )を利用する圧電単結晶素子を作製する場合も同様な理由から、aとbが $b/a \geq 2.5$ の関係式を満足することが好ましい。

#### 【0028】

そして、上記の圧電単結晶素子の複数個を用いて1-3コンポジット圧電素子を形成する場合には、分極方向に直交する素子端面が同一平面内に位置するように配列することが好ましい。

#### 【0029】

さらに、上記圧電単結晶を用いて圧電単結晶素子を製造する方法としては、上記圧電単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す工程と、この単結晶素子材料の分極すべき方向に、20~200°Cの温度範囲で350~1500V/mmの直流電界を印加するか、または該単結晶素子材料のキュリー温度(Tc)より高い温度で350~1500V/mmの直流電界を印加したまま室温まで冷却することによって単結晶素子材料を分極する工程とを有することが好ましい。

#### 【0030】

なお、上述した分極工程は、圧電単結晶素子の主たる分極を行う工程であるが、該工程の実施前あるいは実施後に、分極方向と直交する方向に電界を印加し、分極方向と直交する方向の強誘電体ドメインの整列状態を制御する製造方法も有効である。

#### 【0031】

分極方向と直交する方向に印加する電界の種類としては、直流電界、パルス電界、交流電界、またこれらの定常電界のほか、減衰電界などがあり、電界の強さや印加時間、温度条件等は、個々の圧電単結晶素子の特性及び分極方向に直交する方向の電気機械結合係数 $k_{31}$ の所望の値に応じて適正条件がある。これらは、実験等によって定めることができる。また、前記のパルス電界としては、直角波のほか、交流三角波などユニポーラ及びバイポーラパルスを用いることができる。

## 【0032】

また、圧電単結晶素子は、分極方向に電圧をかけた時の分極方向の振動（縦方向振動）の大きさに関する電気的エネルギーと機械的エネルギーの変換効率を縦方向振動モードの電気機械結合係数  $k_{33}$  で表わしており、この数値が大きいほど効率が良いことを意味する。また、分極方向に直交する方向（横方向振動モード）の電気機械結合係数  $k_{31}$  についても同様である。なお、圧電単結晶素子は、棒状体のほか、方形板や円板等の形状でもよく、それぞれの形状についても同様に、電気機械結合係数を求めることができる。

## 【発明の効果】

## 【0033】

本発明によって、添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶に比較して、遜色のない圧電単結晶素子を製造でき、添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶育成時の異相であるパイロクロア相の発現や、育成後冷却時の熱クラック発生による結晶収率の低下が改善され、且つ、ウエーハ加工時のチッピングの発生によるウエーハ収率の低下も同様に改善される事により、添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶から製造される圧電単結晶素子に比較して十分安価で、従来適応できなかった応用分野にも適応できる圧電単結晶素子の製造が可能となった。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0034】

## (試験例1)

マグネシウムニオブ酸鉛  $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_0_3]$  の鉛 (Pb) の一部を、酸化カルシウム [CaO] 中のCa換算で1mol%置換したカルシウム置換マグネシウムニオブ酸  $[Pb(Ca)(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_0_3]$  : 65mol%、チタン酸鉛  $[PbTiO_3]$  : 32mol%およびインジウムニオブ酸鉛  $[Pb(Ini_{1/2}Nb_{1/2})_0_3]$  : 3 mol%の粉末を混合し、仮焼した後、成型して50mmφの白金るつぼ中に収納し、縦型電気炉中で1350℃に加熱して融液とし、20℃/1cmの温度勾配中でるつぼを0.5mm/hで降下させることによって一方向凝固させることで、発明例である  $[Pb(Ca)(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_0_3]_{0.65} [Pb(Ca)(Ini_{1/2}Nb_{1/2})_0_3]_{0.03} [Pb(Ca)TiO_3]_{0.32}$  結晶 (PMN65/PIN03-PT32 (Ca1)) を育成した。

## 【0035】

比較のため、マグネシウムニオブ酸鉛  $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_0_3]$  : 68mol%とチタン酸鉛  $[PbTiO_3]$  : 32mol%とからなる固溶体の焼結体を50mmφの白金るつぼ中に収納し、縦型電気炉中で1330℃に加熱して融液とし、20℃/1cmの温度勾配中でるつぼを0.5mm/hの一定速度で降下させることによって一方向凝固させることで、比較例であるマグネシウムニオブ酸・チタン酸鉛  $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_0_3]_{0.68} [PbTiO_3]_{0.32}$  (PMN68-PT32) 結晶についても育成した。これらの結晶育成を各5回行った。育成した結晶について、パイロクロア相および熱クラックの発生状況と、結晶収率およびウエーハ収率を調べた結果を表1に示す。

## 【0036】

なお、ここでいう「結晶収率」とは、投入した原料質量に対する得られた単結晶部分の質量の百分率 (%) を意味し、また、「ウエーハ収率」とは、得られた単結晶部分を、ワイヤーソーなどの切断用具で所望の方位に直交する方向に、厚さ0.36mmで切断した単結晶板（ウエーハ）の質量の原料質量に対する百分率 (%) を意味する。

## 【0037】

特願2003-353687

【表1】

サンプルNo.	PMN68-PT32				PMN65/PIN03-PT32 (Ca1)			
	パイロクロア相 有無/状況	結晶收率 (%)	熱クラック 有無/状況	ウェーハ收率 (%)	パイロクロア相 有無/状況	結晶收率 (%)	熱クラック 有無/状況	ウェーハ收率 (%)
1	あり/多結晶化	0	あり/少數	0	なし/-	9.5	あり/少數	8.3
2	あり/結晶表面	7.5	あり/全体	3.8	あり/結晶表面	8.6	なし/-	8.5
3	あり/結晶上部	5.8	あり/底部	4.0	なし/-	9.8	なし/-	9.2
4	なし/-	8.5	あり/全体	4.5	なし/-	9.3	あり/少數	8.6
5	あり/多結晶化	1.6	あり/少數	5	あり/結晶表面	8.3	あり/少數	7.0
平均收率 (%)	-	46.8	-	25.6	-	91.0	-	83.2

【表1】

【0038】

表1から、発明例であるPMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶は、比較例であるPMN68-PT出証特2004-3119720

32単結晶に比較して、結晶収率及びウエーハ収率が格段に優れていることがわかる。

**【0039】**

(試験例2)

次に、試験例1で得た2種類のウエーハを、所望の方位を端面に持つ長方形板に加工した。ここでは、[001]方向をウエーハの最大面積をもつ面の法線方向とし、[100]方向及び[010]方向をそれぞれ端面の法線方向に持つ、長さ13mm×幅4mm×厚み0.36mmの長方形板を、二種類の単結晶板ごとに50枚ずつ、ダイシングソーにて切り出し加工を行なった。二種類のウエーハをダイシング加工した際の、チッピングの発生の有無と、全体(50枚)中に占めるチッピングが発生した枚数の割合を表2に示す。なお、ダイシング加工は切削速度0.2mm/sで行った。

**【0040】**

【表2】

チッピング発生	PMN68-PT32	PMN65/PIN03-PT32(Ca1)	発生比率(%)
あり	27	6	5.4
なし	23	44	1.2

【表2】

**【0041】**

表2から、発明例であるPMN65/PIN03-PT32(Ca1)単結晶は、比較例であるPMN68-PT32単結晶に比較して、ダイシング加工時のチッピングの発生が顕著に抑制されていることがわかる。

**【0042】**

(試験例3)

次に、試験例1で得た2種類のウエーハから、横方向振動モード利用の圧電単結晶素子を作製するために[001]方向に0.36mm、[010]方向および[100]方向にそれぞれ4mmおよび13mmの寸法を持つ、13mm×4mm×0.36mmの単結晶素子材料をワイヤーソーで切断して作製した。この単結晶素子材料を、40℃のシリコンオイル浴中ににおいて700V/mmの直流電界を1時間印加することによって分極し、圧電特性評価用の試

料を作製した。発明例であるPMN65/PIN03-PT32 (Ca1) から作製した圧電単結晶素子と、比較例であるPMN68-PT32単結晶から作製した圧電単結晶素子の圧電特性である、横方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) 及び圧電歪定数 ( $d_{31}$ ) の測定結果を表3に示す。なお、参考のため、現在の圧電素子材料の主流であり、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛 ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ ) 焼結体 (PZT) で作製した圧電素子の圧電特性についても表3に併記した。

【0043】

【表3】

	PMN68-PT32	PMN65/PIN03-PT32 (Ca1)	$Pb(Zr, Ti)O_3$
電気機械結合係数 $k_{31}$	61	59	30
圧電歪定数 $d_{31}$	-1200	-1100	-100

【表3】

【0044】

表3から、発明例であるPMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶から作製した圧電単結晶素子は、横方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) 及び圧電歪定数 ( $d_{31}$ ) が、比較例であるPMN68-PT32単結晶から作製した圧電単結晶素子とは、ほぼ同等の値を維持していて、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛 ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ ) 焼結体 (PZT) で作製した圧電素子に比べて格段に優れていることがわかる。

## 【0045】

(試験例4)

次に、横方向振動モード利用の圧電単結晶素子の端面と結晶学的方位との関係を把握するため、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶板及びPMN68-PT32単結晶板の [001] 方向を分極方向として、13mm×4mm×0.36mmの圧電単結晶素子の最大面積の面を [001] 方向に直交する (001) 面とし、横方向振動モードに利用する 4mm×0.36mm の端面の法線方向を、[100] 方向を 0°、[110] 方向を 45° および [010] 方向を 90° としたときの 0° から 90° の範囲で 5° 每変化させた圧電単結晶素子を作製し、横方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を測定した。表4に測定結果を示す。ここで、前記端面の法線方向を、[100] 方向に対して 0° から 90° の範囲を選択することは、立方晶の対称性から {100} 面内のすべての方向に関する情報を得るに必要十分な角度範囲であるためである。なお、参考のため、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛 (Pb<sub>(Zr, Ti)O<sub>3</sub></sub>) 焼結体 (PZT) で作製した圧電素子についての横方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を表4に併記した。なお、PZTは焼結体であり、ここに示した圧電単結晶のように結晶方位に伴う異方性を持たないので、横方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) は、端面の法線方向とは無関係で全結晶方位にわたって同じ値である。

## 【0046】

【表4】

【表4】

結晶方位	角度 (°)	横方向振動モードにおける電気機械結合係数 $k_{31}$ (%)	
		PMN68-PT32	PMN65/PIN03-PT32(Cal)
[100]	0	61	59
	5	61	57
	10	60	55
	15	53	50
	20	42	38
	25	40	36
	30	35	31
	35	32	31
	40	54	50
	45	59	58
[110]	50	53	51
	55	32	30
	60	35	31
	65	37	31
	70	34	32
	75	54	50
	80	56	53
	85	57	55
	90	60	59
	30		
[010]			

## 【0047】

表4から、横方向振動モードを利用する圧電単結晶素子の端面の好適な方位は、[100] 方向を角度 0°とした時、端面の法線方向が 0° ~ 15°（前述の対称性から 0° ± 15° の範囲と同等で、[100] 方向と ± 15° 以内の角度を成す範囲）及び 45° ± 5°（前述の対称性から ± 45° ± 5° の範囲と同等で、即ち [110] 方向と ± 5° 以内の角度をなす範囲）の範囲であることがわかる。また、[010] 方向を角度 0°とした場合も、横方向振動モードを利用する圧電単結晶素子の端面の好適な方位は、端面の法線方向が 0° ~ 15°（前述の対称性から 0° ± 15° の範囲と同等で、[010] 方向と ± 15° 以内の角度を成す範囲）及び 45° ± 5°（前述の対称性から ± 45° ± 5° の範囲と同等で、即ち [110]

] 方向と±5°以内の角度をなす範囲) の範囲であることもまた併せて確認した。

#### 【0048】

PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶及びPMN68-PT32単結晶は、いずれもペロブスカイト構造であり、擬立方晶として扱うことができ、その(001)面内で、[100]方向と[010]方向の間に、[310]、[210]、[320]等の低指数の結晶軸を含んでいる。

#### 【0049】

PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶及びPMN68-PT32単結晶を用いて作製した圧電単結晶素子はいずれも、前記好適角度範囲にすると、低指数の結晶軸の方向が圧電単結晶素子の横方向振動モードを利用する端面の法線方向と十分に大きな角度差を持っているため、低指数結晶軸方向への分散が抑制される結果として、該端面の横方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{31}$ )が大きくできるものと考えられる。

#### 【0050】

一方、横方向振動モードを利用する圧電単結晶素子の端面の好適な方位が前記角度範囲外の場合だと、[310]、[210]、[320]等の低指数結晶軸の影響が大きくなり、横方向振動が該端面の法線方向とこれらの低指数結晶軸方向とに分散されるため、該端面の横方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{31}$ )が小さくなつて、横方向振動モード利用の圧電単結晶素子としては適さなくなるものと考えられる。

#### 【0051】

また、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶より作製した圧電単結晶素子は、横方向振動モードに関する電気機械結合係数( $k_{31}$ )が、PMN68-PT32単結晶から作製した圧電単結晶素子とはほぼ同等で、ジルコン酸チタン酸鉛(Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>)焼結体(PZT)で作製した圧電素子に比べると格段に優れていることがわかった。

#### 【0052】

##### (試験例5)

次に、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶板を用いて縦方向振動モード利用の圧電単結晶素子を作製するために[001]方向に10mm、[010]方向及び[100]方向とともに4mmの長さを持つ、4mm×4mm×10mmの単結晶直方体をワイヤーソーで切断して作製した。この単結晶直方体を、40°Cのシリコンオイル浴中で[001]方向に0.7kV/mmの直流電界を1時間印加することによって分極し、圧電特性評価用の試料を作製した。

比較のため、PMN68-PT32単結晶からも同様の試料を切り出し、同じ条件で分極した。

発明例であるPMN65/PIN03-PT32 (Ca1) から作製した圧電単結晶素子と、比較例であるPMN68-PT32単結晶から作製した圧電単結晶素子の圧電特性である、縦方向振動モードに関する電気機械結合係数( $k_{33}$ )及び圧電歪定数( $d_{33}$ )の測定結果を表5に示す。なお、参考のため、現在の圧電素子材料の主流であり、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛(Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>)焼結体(PZT)で作製した圧電素子の圧電特性についても表5に併記した。

#### 【0053】

【表5】

	PMN68-PT32	PMN65/PIN03-PT32 (Ca1)	Pb (Zr, Ti) O <sub>3</sub>
縦方向振動モードにおける圧電特性	電気機械結合係数 k <sub>33</sub> 9 2	8 6	5 9
	圧電歪定数 d <sub>33</sub> 2 000	1 600	2 20

【表5】

## 【0054】

表5から、発明例であるPMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶から作製した圧電単結晶素子は、縦方向振動モードに関する電気機械結合係数 (k<sub>33</sub>) 及び圧電歪定数 (d<sub>33</sub>) が、比較例であるPMN68-PT32単結晶から作製した圧電単結晶素子とは、ほぼ同等の値を維持していて、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛 (Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub>) 焼結体 (PZT) で作製した圧電素子に比べて格段に優れていることがわかる。

## 【0055】

## (試験例6)

次に、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶板を用いて作製した上記単結晶直方体と同じ結晶方位を有する 1 mm × 1 mm × 20 mm のPMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶直方体をワイヤーソーにて切断して成型し、40℃の大気中において [001] 方向に 0.7 kV/mm の直流電界を 1 時間印加することによって分極して圧電単結晶素子を得た。かかる圧電単結晶素子400個を用い、これらを治具中にて、各端面が同一平面内に位置するように平行

に1mm間隔で配列し、エポキシ樹脂にて間隙を充填して20個×20個の1-3コンポジット圧電素子を作製した。

**【0056】**

一方、PMN68-PT32単結晶を同様に加工したが、クラック、チッピングが多く発生し、有効な1-3コンポジット圧電素子を作製することができなかった。

**【0057】**

作製したPMN65/PIN03-PT32(Ca1) 単結晶からなる1-3コンポジット圧電素子の圧電特性を測定し、従来のジルコン酸チタン酸鉛( $Pb(Zr, Ti)O_3$ )焼結体(PZT)で作製した同等の1-3コンポジット圧電素子の圧電特性と比較した。

**【0058】**

その結果、圧電単結晶素子単体同士での比較と同様、PMN65/PIN03-PT32(Ca1) 単結晶から作製した1-3コンポジット圧電素子は、縦方向振動モードに関する電気機械結合係数( $k_{33}$ )及び圧電歪定数( $d_{33}$ )が、PZTから作製した圧電単結晶素子に比べて格段に優れていることが確かめられ、よって、PMN65/PIN03-PT32(Ca1) 単結晶は、PMN68-PT32単結晶では、歩留まり低下のため妥当な価格では作製できない1-3コンポジット圧電素子を安価で作製でき、しかも、電気機械結合係数及び圧電歪定数等の圧電特性が、現在の圧電素子材料の主流であるジルコン酸チタン酸鉛( $Pb(Zr, Ti)O_3$ )焼結体(PZT)で作製した圧電素子に比べて、格段に優れていることがわかった。

**【0059】**

なお、上述した試験例ではいずれも、 $[Pb(Ca)(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_{0.65}[Pb(Ca)(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3]_{0.03}[Pb(Ca)TiO_3]_{0.32}$ 結晶(PMN65/PIN03-PT32(Ca1))について説明してきたが、マグネシウムニオブ酸鉛(PMN(Ca))、インジウムニオブ酸鉛(PIN(Ca))、チタン酸鉛(PT(Ca))、およびカルシウム(Ca)添加量を種々変更した結晶の場合、およびマグネシウムニオブ酸鉛(PMN(Ca))の代わりに亜鉛ニオブ酸鉛PZN(Ca)を用いた結晶の場合などについても、パイロクロア相の状況、結晶収率、熱クラックの有無、ウェーハ収率について試験例1と同様に確認した。その結果を表6に示す。いずれの場合も結晶収率、ウェーハ収率が高く、生産性が高いことがわかった。また、これらの結晶を用いた圧電素子についても[PMN65/PIN03-PT32(Ca1)]と同様な特性を有することを確認した。

**【0060】**

【表6】

サンプルNo.	PMN/PIN-PT(Ca)			評価結果				
	PMN(Ca) mol%	PIN(Ca) mol%	PT(Ca) mol%	Ca mol%	バイクロア相 有無/状況	結晶収率 %	熱クラック 有無/状況	ウエーハ收率 %
6	35.0	0.1	64.9	0.05	なし	95	なし	95
7	97.9	0.05	2.05	0.05	有り/結晶表面	85	有り/少數	80
8	69.9	30.0	0.1	10.0	有り/結晶表面	83	なし	89
9	30	30.0	40	10.0	なし	94	有り/少數	85
PZN/PIN-PT(Ca)								
サンプルNo.	PZN(Ca)			評価結果				
	PZN(Ca) mol%	PIN(Ca) mol%	PT(Ca) mol%	Ca mol%	バイクロア相 有無/状況	結晶収率 %	熱クラック 有無/状況	ウエーハ收率 %
10	98.0	0.1	1.9	10.0	なし	93	なし	90
11	70.0	0.1	20.9	0.05	有り/結晶表面	85	有り/少數	80
12	69.9	30.0	0.1	10.0	有り/結晶表面	83	なし	89

【表6】

## 【0061】

上述したところは、この発明の実施の形態の一部を示したにすぎず、請求の範囲において

て種々の変更を加えることができる。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明によって、添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶に比較して、遜色のない圧電単結晶素子を製造でき、添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶育成時の異相であるパイロクロア相の発現や、育成後冷却時の熱クラック発生による結晶収率の低下が改善され、且つ、ウエーハ加工時のチッピングの発生によるウエーハ収率の低下も同様に改善される事により、添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶から製造される圧電単結晶素子に比較して十分安価で、従来適応できなかった応用分野にも適応できる圧電単結晶素子の製造が可能となった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 マグネシウムニオブ酸ーチタン酸鉛 (PMN-PT) 単結晶、または、亜鉛ニオブ酸ーチタン酸鉛 (PZN-PTまたはPZNT) 単結晶に、特定の添加物を加えることによって、圧電特性に優れた安価な圧電単結晶素子等を提供することにある。

【解決手段】 複合ペロプスカイト構造を有し、マグネシウムニオブ酸鉛 [ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ] または亜鉛ニオブ酸鉛 [ $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ] : 35~98mol%、およびチタン酸鉛 [ $PbTiO_3$ ] : 0.1~64.9mol%、インジウムニオブ酸鉛 [ $Pb(Ini_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ] : 0.05~30mol%を含有する組成物であって、該組成物中の鉛の0.05~10mol%がカルシウムと置換されていることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2003-353687

## 出願人履歴情報

識別番号 [000200301]

1. 変更年月日 1998年12月25日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都台東区蔵前2丁目17番4号  
氏 名 川鉄鉱業株式会社

2. 変更年月日 2004年 8月18日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号  
氏 名 JFEミネラル株式会社

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP04/015558

International filing date: 14 October 2004 (14.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-353687  
Filing date: 14 October 2003 (14.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse